

PRODUCTION OF AROMATIC CARBONIC ACID DIESTER

Patent number: JP 8092167
Publication date: 1999-04-09
Inventor: ITO MITSUNORI
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO.
Classification:
- International: B01J31/02; C07C39/00; C07C39/03; C07C39/04; B01J31/02; C07C39/00; C07C39/03; C07C39/04; (IPC1-7): C07C39/00; C07C39/03; B01J31/02; C07C39/00
- European:
Application number: JP 19940226264; 19940921
Priority number(s): JP 19940226264; 19940921

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8092167

PURPOSE: To selectively obtain the ester while suppressing a subsidiary reaction using inexpensive ureas and phenols or aryl carbamates and phenols having high safety without using phosgene having a high toxicity. CONSTITUTION: This method for producing (C) an aromatic carbonic acid diester of formula III is to react (A) ureas of formula I [R<1> to R<4> is H or hydrocarbon which may contain a 1-18C hetero atom] with (B) phenols of formula II [X<1> is H, a halogen or a hydrocarbon which may contain a 1-18C hetero atom; (m) is an integer of 1-5] in a molar ratio of (1:0.1) to (1:20). (D) Aryl carbamates of the formula IV [R<5> to R<6> are each H or a hydrocarbon which may contain a 1-18C hetero atom; X<2> is same as X<1>; (n) is integer of 1-5] can be used instead of the component A. Furthermore, phenyl carbamate can be used as the component D and phenol can be used as the component B.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

Family list
1 family member for:
JP8092167
Derived from 1 application.

[Back to JP8092167](#)

1	PRODUCTION OF AROMATIC CARBONIC ACID DIESTER
	Publication info: JP8092167 A 1996-04-09

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Document Identifier task started on Wed Mar 8, 2006 at 5:14 PM

Explored by Document Identifier in CAPLUS and MEDLINE.

CAPLUS Answers

1 for jp08092167

MEDLINE Answers

1 for jp08092167

Copyrights:

CAPLUS: Copyright © 2006 American Chemical Society. All Rights Reserved. (The UK patent material in this product/service is UK Crown copyright and is made available with permission. © Crown Copyright. The French (FR) patent material in this product/service is made available from Institut National de la Propriete Industrielle (INPI).)

MEDLINE: Produced by the U.S. National Library of Medicine

REGISTRY: Copyright © 2006 American Chemical Society. All Rights Reserved. (Some records contain information from GenBank(R). See also: Benson D.A., Karsch-Mizrachi I., Lipman D.J., Ostell J., Rapp B.A., Wheeler D.L. Genbank. Nucl. Acids Res. 28(1):15-18 (2000). Property values tagged with IC are from the ZIC/VINITI data file provided by InfoChem.)

CASREACT: Copyright © 2006 American Chemical Society. All Rights Reserved. (In addition to reactions indexed by CAS, CASREACT contains reactions derived from the following sources: ZIC/VINITI database (1974-1991) provided by InfoChem, INPI data prior to 1986, and Biotransformations database compiled under the direction of Professor Dr. Klaus Kieslich.)

CHEMLIST, CHEMCATS: Copyright © 2006 American Chemical Society. All Rights Reserved.

Bibliographic Information

Preparation of aromatic carbonate diesters. Ito, Mitsunori. (Idemitsu Kosan Co, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1996), 8 pp. CODEN: JKXXAF JP 08092167 A2 19960409 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 94-226264 19940921. Priority: . CAN 125:33313 AN 1996:382644 CAPLUS (Copyright (C) 2006 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 08092167	A2	19960409	JP 1994-226264	19940921

Priority Application

JP 1994-226264	19940921
----------------	----------

Abstract

(X1mC6H5-mO)2CO [X1 = H, halo, (hetero atom-contg.) C1-18 hydrocarbyl; m = 1-5] are prepd. by treating R1NR2CONR3R4 [I; R1-4 = H, (hetero atom-contg.) C1-18 hydrocarbyl] with X1mC6H5-mOH (II) at a mol ratio of I:II 1:0.1-1:20. X2nC6H5-nOCO2C6H5-pX3p [X2-3 = H, halo, (hetero atom-contg.) C1-18 hydrocarbyl; n, p = 1-5] are prepd. by treating X2nC6H5-nOCONR5R6 [IV; R5-6 = H, (hetero atom-contg.) C1-18 hydrocarbyl] with X3pC6H5-pOH (V) at a mol ratio of IV:V 1:0.1-1:20. A mixt. of 25 mmol urea, 25 mmol PhOH, and Bu2OSn was treated at 200° for 150 min to give 1.4% (PhO)2CO (to urea).

Patent Classifications

Main IPC: C07C069-96. **Secondary IPC:** B01J031-02; C07C068-00. **Additional IPC:** C07B061-00.

Indexing -- Section 25-10 (Benzene, Its Derivatives, and Condensed Benzenoid Compounds)

Carbonylation catalysts

(prepn. of (PhO)2CO from phenol and urea or Ph carbamate using catalysts)

818-08-6, n-Dibutyltin oxide

Role: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(prepn. of (PhO)2CO from phenol and urea or Ph carbamate using catalysts)

102-09-0P, Diphenyl carbonate

Role: IMF (Industrial manufacture); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)

(prepn. of (PhO)2CO from phenol and urea or Ph carbamate using catalysts)

57-13-6, Urea, reactions

108-95-2, Phenol, reactions

622-46-8, Phenyl carbamate

Role: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(prepn. of (PhO)₂CO from phenol and urea or Ph carbamate using catalysts)

Supplementary Terms

carbonate diaryl ester prepn; phenyl carbonate prepn; urea phenol carbonylation catalyst; carbamatephenyl phenol carbonylation catalyst

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-92167

(43)公開日 平成8年(1996)4月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/96		Z 9546-4H		
B 0 1 J 31/02		X		
C 0 7 C 68/00		D 9546-4H		
		C 9546-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-226264

(22)出願日 平成6年(1994)9月21日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 伊藤 光則

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

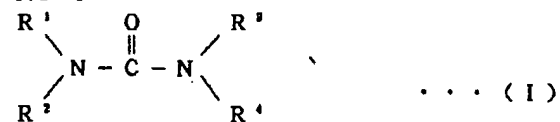
(54)【発明の名称】 芳香族炭酸ジエステルの製造方法

(57)【要約】

【目的】 毒性の高いホスゲンを用いることなく、安価で安全性の高い原料を用い、芳香族炭酸ジエステルを選択的に製造する方法を提供すること。

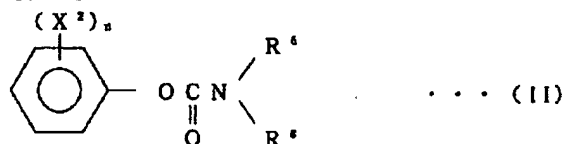
【構成】 一般式 (I)

【化1】



(R¹ ~ R⁴ は明細書に記載したとおりである。) で表される尿素類とフェノール類とを、モル比 1 : 0.1 ~ 1 : 20 の割合で反応させるか、又は一般式 (II)

【化2】

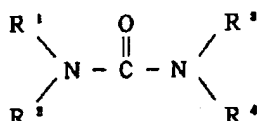


(R⁵ , R⁶ , X² 及び n は明細書に記載したとおりで

ある。) で表されるアリールカーバメート類とフェノール類とを、モル比 1 : 0.1 ~ 1 : 20 の割合で反応させることにより、芳香族炭酸ジエステルを製造する方法である。

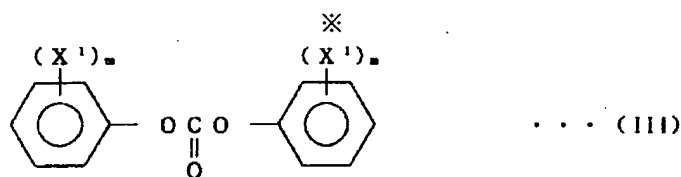
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 18 のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なってもよい。) で表される尿素類と、一般式 (II)

【化2】

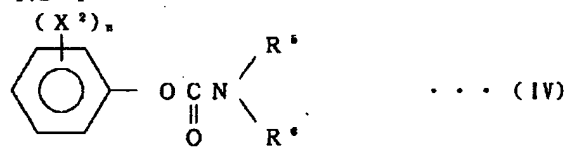


(式中、X¹ は前記と同じである。) で表される芳香族炭酸ジエステル製造方法。

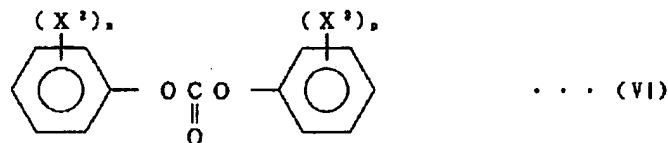
【請求項2】 一般式(I)で表される尿素類が尿素であり、かつ一般式(II)で表されるフェノール類がフェノールであって、得られる一般式(III)で表される芳香族炭酸ジエステルがジフェニルカーボネートである請求項1記載の芳香族炭酸ジエステルの製造方法。

【請求項3】 一般式（IV）

【化4】



(式中、R¹ 及びR² はそれぞれ水素原子又は炭素数1～18のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なってもよい★



(式中、 X^2 、 X^3 、 n 及び p は前記と同じである。)で表される芳香族炭酸ジエステル (1) の製造方法。

【請求項4】 一般式(IV)で表されるアリールカーバメート類がフェニルカーバメートであり、かつ一般式(V)で表されるフェノール類がフェノールであって、得られる一般式(VI)で表される芳香族炭酸ジエステルがジフェニルカーボネートである請求項3記載の芳香族炭酸ジエステルの製造方法。

* 【化1】

*

※（式中、 X^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～18 のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基、 m は 1～5 の整数を示し、 X^1 が複数ある場合は複数の X^1 は同一でも異なってもよい。）で表されるフェノール類とを、モル比 1：0.1 ないし 1：20 の割合で反応させることを特徴とする、一般式 (III)

【化3】

★く、 X^2 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～18のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基、 n は1～5の整数を示し、 X^2 が複数ある場合は複数の X^2 は同一でも異なってもよい。)で表されるアリールカーバメート類と、一般式(V)

【化5】



(式中、X¹ は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～18のヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基、pは1～5の整数を示し、X¹ が複数ある場合は複数のX¹ は同一でも異なってもよい。) で表されるフェノール類とを、モル比1:0.1ないし1:20の割合で反応させることを特徴とする、一般式(VI)

【化6】

【請求項5】 ルイス酸系触媒又は塩基性触媒の存在下で反応を行う請求項1又は3記載の芳香族炭酸ジエステルの製造方法。

【請求項6】 50～300℃の範囲の温度において反応を行う請求項1又は3記載の芳香族炭酸ジエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

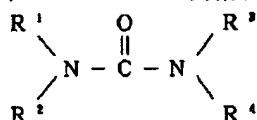
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族炭酸ジエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、毒性の高いホスゲンを用いることなく、安価で安全性の高い原料、すなわち尿素類とフェノール類、又はアリアルカーバメート類とフェノール類とを用い、副反応を抑制して選択的に芳香族炭酸ジエステルを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子分野、自動車分野、光学部品分野、その他工業分野で幅広く用いられているポリカーボネートは、一般にジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる界面重縮合法により製造されている。しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンガス及び塩化メチレンを使用するという問題があり、従来より改良が望まれていた。この問題を解決する方法として、近年、炭酸ジエステルを原料に用いたエステル交換法、いわゆる溶融法の開発研究が盛んに行われるようになり、それに伴って芳香族炭酸ジエステルが注目されるようになってきた。この芳香族炭酸ジエステルの製造方法としては、例えばフェノール類とホスゲンとを反応させる方法、及び炭酸ジアルキルとフェノール類とをエステル交換反応させる方法などが知られているが、前者の方法では有毒なホスゲンガスを使用するという問題があり、後者の方法は収率が低いという問題があった。したがってこのような事情から、芳香族炭酸ジエステルの新規な製造方法の開発が望まれていた。

【0003】ところで、アルコール類及びフェノール類と尿素類との反応は公知であり（「Polym. Prepr.」第25巻、第1号、第272ページ）、特にアルコール類との反応は、特開平6-49055公報や特*

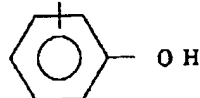


【0007】（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～18のヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なってもよい。）で表される尿素類と、一般式（II）

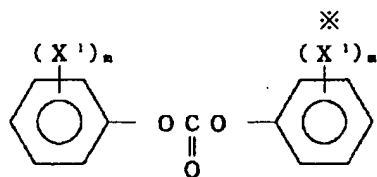
【0008】

【化8】

$(\text{X}^1)_m$



... (II)



... (III)

*開平6-49056号公報に開示されているように、触媒の存在下で定量的に進行することが知られている。しかしながら、フェノール類との反応については、活性化された尿素との反応（「Angew. Chem.」第68巻、第754ページ（1958年））が知られているのみで、活性の極めて低い尿素やその誘導体から、芳香族炭酸ジエステルを製造することは極めて困難である。また、フェノール類と尿素類との反応においては、中間体のアリアルカーバメートが分解しやすく（「Polym. Prepr.」第25巻、第1号、第272ページ）、目的物である芳香族炭酸ジエステルの製造をさらに困難にしている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明、このような状況下で、毒性の高いホスゲンを用いることなく、安価で安全性の高い原料、すなわち尿素類とフェノール類、又はアリアルカーバメート類とフェノール類とを用い、副反応を抑制して選択的に芳香族炭酸ジエステルを製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、尿素類とフェノール類、又はアリアルカーバメート類とフェノール類とのモル比を、所定の範囲にコントロールすることにより、副反応が抑制され、目的物の芳香族炭酸ジエステルが選択的に得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明の第一の目的は、一般式（I）

【0006】

【化7】

... (I)

※【0009】（式中、 X^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～18のヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基、 m は1～5の整数を示し、 X^1 が複数ある場合は複数の X^1 は同一でも異なってもよい。）で表されるフェノール類とを、モル比1:0.1ないし1:20の割合で反応させることを特徴とする、一般式（III）

【0010】

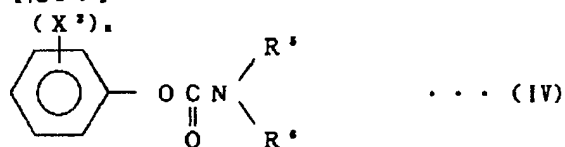
【化9】

5

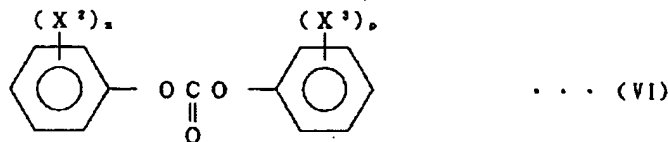
【0011】(式中、 X^1 は前記と同じである。)で表される芳香族炭酸ジエステルの製造方法を提供すること
にあり、第二の目的は、一般式(IV)

【0012】

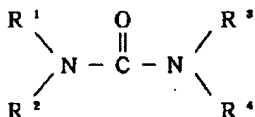
【化10】



【0013】(式中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ水素原子又は炭素数1~18のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を示し、それらはたがいに同一であっても異なってもよく、 X^1 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~18のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基、 n は1~5の整数を示し、 X^2 が複数ある場合は複



【0017】(式中、 X^2 、 X^3 、 n 及び p は前記と同じである。)で表される芳香族炭酸ジエステルの製造方法を提供することにある。本発明における第一の発明においては、原料として尿素類及びフェノール類が用いられ



【0019】で表される化合物が使用される。この一般式(I)において、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1~18のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基を示す。この炭素数1~18のヘテロ原子(例えば酸素原子、硫黄原子など)を含んでもよい炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などの炭素数1~18のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの炭素数5~18のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数6~18のアリール基、ベンジル基、フェネチル基などの炭素数7~18のアリールアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基、デシルオキシ基などの炭素数1~18のアルコキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、 n -プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、 n -ブチルチオ基、イソブチルチオ基、 sec -ブチルチオ基、 t -ブ

6

*数の X^2 は同一でも異なってもよい。)で表されるアリールカーバメート類と、一般式(V)

【0014】

【化11】

(X²)_p

【0015】(式中、 X^3 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~18のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基、 p は1~5の整数を示し、 X^3 が複数ある場合は複数の X^3 は同一でも異なってもよい。)で表されるフェノール類とを、モル比1:0.1ないし1:20の割合で反応させることを特徴とする、一般式(VI)

【0016】

【化12】

※れる。該尿素類としては、一般式(I)

【0018】

【化13】

... (I)

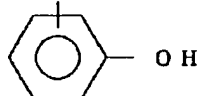
チルチオ基、ベンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基などの炭素数1~18のアルキルチオ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基、シクロオクトキシ基などの炭素数5~18のシクロアルコキシ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、シクロオクチルチオ基などの炭素数5~18のシクロアルキルチオ基、フェニルオキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフチルオキシ基などの炭素数6~18のアリールオキシ基、フェニルチオ基、トリルチオ基、キシリルチオ基、ナフチルチオ基などの炭素数6~18のアリールチオ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などの炭素数7~18のアリールアルコキシ基、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基などの炭素数7~18のアリールアルキルチオ基などが挙げられる。また、 $R^1 \sim R^4$ は、たがいに同一であっても異なってもよい。

【0020】前記一般式(I)で表される尿素類の代表例としては、尿素をはじめ、 N -メチル尿素； N -エチル尿素； N - n -プロピル尿素； N -イソプロピル尿素； N - n -ブチル尿素； N -イソブチル尿素； N - sec -ブチル尿素； N - t -ブチル尿素； N -ペンチル

尿素；N-シクロヘキシル尿素；N-フェニル尿素；
N,N-ジメチル尿素；N,N'-ジメチル尿素；N,
N'-ジエチル尿素；N,N'-ジエチル尿素；N,N-
ジ-n-プロピル尿素；N,N'-ジ-n-プロピル尿
素；N,N-ジイソプロピル尿素；N,N'-ジイソ
プロピル尿素；N,N-ジフェニル尿素；N,N'-ジ
フェニル尿素；N,N,N',N'-テトラメチル尿素；
N,N,N',N'-テトラエチル尿素；N,N,N',
N'-テトラ-n-プロピル尿素；N,N,N',N'-
テトライソプロピル尿素；N,N,N',N'-テトラ
フェニル尿素；N-メチル-N'-エチル尿素；N-メ
チル-N'-n-プロピル尿素；N-メチル-N'-イ
ソプロピル尿素；N-メチル-N'-フェニル尿素；N-
エチル-N'-n-プロピル尿素；N-エチル-N'-
イソプロピル尿素；N-エチル-N'-フェニル尿素な
どが挙げられる。これらの中で、反応性及び経済性の面
から尿素が好適である。一方、フェノール類としては、
一般式 (II)

【0021】

【化14】

(X¹).

... (II)

【0022】で表される化合物が使用される。この一般
式 (II) において、X¹ は水素原子、ハロゲン原子又は
炭素数1~18のヘテロ原子を含んでもよい炭化水
素基である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭
素、ヨウ素であり、炭素数1~18のヘテロ原子を含ん
でいてもよい炭化水素基としては、前記一般式 (I) に
おけるR¹~R⁴の説明で例示した炭素数1~18のアル
キル基、炭素数5~18のシクロアルキル基、炭素数
6~18のアリール基、炭素数7~18のアリールアル
キル基、炭素数1~18のアルコキシ基若しくはアルキ
ルチオ基、炭素数5~18のシクロアルコキシ基若しく
はシクロアルキルチオ基、炭素数6~18のアリールオ
キシ基若しくはアリールチオ基、炭素数7~18のア
リールアルコキシ基若しくはアリールアルキルチオ基な
どを挙げることができる。mは1~5の整数を示し、X¹
が複数ある場合は複数のX¹は同一であっても異なっ
ていてもよい。

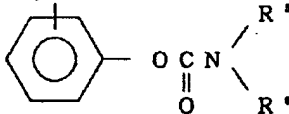
【0023】前記一般式 (II) で表されるフェノール類
の代表例としては、フェノールをはじめ、o-, m-,
p-クロロフェノール；o-, m-, p-フルオロフェ
ノール；o-, m-, p-ブロモフェノール；2, 4-
ジクロロフェノール；2, 4-ジブロモフェノール；
2, 4-ジフルオロフェノール；o-, m-, p-クレゾ
ール；2, 4-キシレノール；2, 6-キシレノール；
3, 4-キシレノール；3, 5-キシレノール；o-,
m-, p-エチルフェノール；o-, m-, p-イソブ

ロビルフェノール；o-, m-, p-t-ブチルフェノ
ール；o-, m-, p-メトキシフェノール；o-, m-,
p-エトキシフェノール；o-, m-, p-シクロ
ヘキシルフェノール；o-, m-, p-フェニルフェ
ノール；p-クロロ-o-クレゾール；p-クロロ-m-
クレゾール；o-, m-, p-メチルチオフェノールな
どが挙げられる。これらの中で、反応性及び経済性の面
からフェノールが好適である。

【0024】本発明における第一の発明においては、前
記一般式 (I) で表される尿素類と一般式 (II) で表さ
れるフェノール類との使用割合は、モル比で1:0.1な
いし1:10の範囲にあることが必要である。フェノ
ール類が前記範囲より少ない場合、反応速度が極めて遅
いし、前記範囲より多いと中間体のアリールカーバメート
が分解するなど副反応が増大する傾向がみられる。反応
速度及び副反応の抑制などの面から、該尿素類とフェ
ノール類との好ましい使用割合は、モル比1:0.2ないし
1:5の範囲であり、特に、1:0.5ないし1:2の範
囲が好適である。次に、本発明における第二の発明にお
いては、原料としてアリールカーバメート類及びフェ
ノール類が用いられる。該アリールカーバメート類とし
ては、一般式 (IV)

【0025】

【化15】

(X²).

... (IV)

【0026】で表される化合物が使用される。この一般
式 (IV) において、R⁵ 及びR⁶ は、それぞれ水素原子
又は炭素数1~18のヘテロ原子を含んでもよい炭
化水素基を示す。この炭素数1~18のヘテロ原子を含
んでもよい炭化水素基としては、前記一般式 (I)
におけるR¹~R⁴の説明で例示した炭素数1~18の
アルキル基、炭素数5~18のシクロアルキル基、炭素
数6~18のアリール基、炭素数7~18のアリールアル
キル基、炭素数1~18のアルコキシ基若しくはアル
キルチオ基、炭素数5~18のシクロアルコキシ基若し
くはシクロアルキルチオ基、炭素数6~18のアリール
オキシ基若しくはアリールチオ基、炭素数7~18のア
リールアルコキシ基若しくはアリールアルキルチオ基な
どを挙げることができる。R⁵ 及びR⁶ はたがいに同一
であっても異なってもよい。X² は水素原子、ハロ
ゲン原子又は炭素数1~18のヘテロ原子を含んでも
よい炭化水素基である。ハロゲン原子としては、フッ
素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭素数1~18のヘテ
ロ原子を含んでもよい炭化水素基としては、前記一
般式 (I) におけるR¹~R⁴の説明で例示した炭素数
1~18のアルキル基、炭素数5~18のシクロアルキ

ル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~18のアリールアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基若しくはアルキルチオ基、炭素数5~18のシクロアルコキシ基若しくはシクロアルキルチオ基、炭素数6~18のアリールオキシ基若しくはアリールチオ基、炭素数7~18のアリールアルコキシ基若しくはアリールアルキルチオ基などを挙げることができる。nは1~5の整数を示し、X²が複数ある場合は複数のX²は同一であっても異なっているもよい。

【0027】前記一般式(IV)で表されるアリールカーバメート類の代表例としては、フェニルカーバメートをはじめ、フェニルメチルカーバメート；フェニルジメチルカーバメート；フェニルエチルカーバメート；フェニルジェチルカーバメート；フェニルn-プロピルカーバメート；フェニルジ-n-プロピルカーバメート；フェニルイソプロピルカーバメート；フェニルジイソプロピルカーバメート；クロロフェニルカーバメート；クロロフェニルメチルカーバメート；クロロフェニルジメチルカーバメート；クロロフェニルn-プロピルカーバメート；クロロフェニルジ-n-プロピルカーバメート；クロロフェニルイソプロピルカーバメート；クロロフェニルジイソプロピルカーバメート；ジクロロフェニルカーバメート；ジクロロフェニルメチルカーバメート；ジクロロフェニルエチルカーバメート；ジクロロフェニルジェチルカーバメート；ジクロロフェニルn-プロピルカーバメート；ジクロロフェニルジ-n-プロピルカーバメート；ジクロロフェニルイソプロピルカーバメート；ジクロロフェニルジイソプロピルカーバメート；クレジルカーバメート；クレジルメチルカーバメート；クレジルジメチルカーバメート；クレジルエチルカーバメート；クレジルジェチルカーバメート；クレジルn-プロピルカーバメート；クレジルジ-n-プロピルカーバメート；クレジルイソプロピルカーバメート；クレジルジイソプロピルカーバメート；キシレニルカーバメート；キシレニルメチルカーバメート；キシレニルジメチルカーバメート；キシレニルエチルカーバメート；キシレニルジェチルカーバメート；キシレニルn-プロピルカーバメート；キシレニルジ-n-プロピルカーバメート；キシレニルイソプロピルカーバメート；キシレニルジイソプロピルカーバメートなどを挙げることができる。これらの中で、反応性及び経済性の面から、フェニルカーバメートが好適である。

【0028】一方、フェノール類としては、一般式(V)

【0029】

【化16】



【0030】で表される化合物が用いられる。この一般式(V)において、X³は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~18のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭素数1~18のヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基としては、前記一般式(I)におけるR¹~R⁴の説明で例示した炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~18のシクロアルキル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~18のアリールアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基若しくはアルキルチオ基、炭素数5~18のシクロアルコキシ基若しくはシクロアルキルチオ基、炭素数6~18のアリールオキシ基若しくはアリールチオ基、炭素数7~18のアリールアルコキシ基若しくはアリールアルキルチオ基などを挙げることができる。pは1~5の整数を示し、X³が複数ある場合は複数のX³は同一であっても異なっているもよい。この一般式(V)で表されるフェノール類の代表例としては、前記一般式(II)で表されるフェノール類の代表例として例示したものと同一ものを挙げることができる。これらの中で、反応性及び経済性の面から、フェノールが好適である。本発明における第二の発明においては、前記一般式(IV)で表されるアリールカーバメート類と一般式(V)で表されるフェノール類との使用割合は、モル比で1:0.1ないし1:20の範囲にあることが必要である。フェノール類が前記範囲より少ない場合、反応速度が極めて遅く、前記範囲より多いと副反応が増大する傾向がみられる。反応速度及び副反応の抑制などの面から、該アリールカーバメート類とフェノール類との好ましい使用割合は、モル比で1:0.2ないし1:5の範囲であり、特に1:0.5ないし1:2の範囲が好適である。

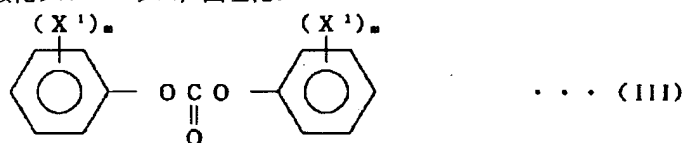
【0031】前記第一の発明及び第二の発明における反応温度は、通常50~300℃の範囲で選ばれる。この温度が50℃未満では反応速度が遅く、300℃を超える原料の分解が生じるおそれがある。反応速度及び原料の分解防止性などの面から、好ましい反応温度は、100~270℃の範囲であり、特に150~250℃の範囲が好適である。これらの反応においては、通常触媒が用いられる。この触媒としては、一般にエステル交換触媒として知られているものであれば、いずれのものも使用することができる。このような触媒としては、例えば水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカ

リ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化物類；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カルシウムメトキシド、リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシドなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類、アリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリフェニルなどのホウ素化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素などのケイ素化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、エチルスズトリブトキシドなどのスズ化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸鉛、鉛や有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛化合物類；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガン化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドやアリーロキシドなどのチタン化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシドやアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマ

* マニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウム化合物類などが挙げられる。これらの触媒の中で、ルイス酸系触媒及び塩基性触媒が好ましく、特にジアルキルスズオキシドが好適である。これらの触媒は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その使用量は、フェノール類に対し、通常0.05～10モル%、好ましくは0.2～5モル%の割合で用いられる。反応時間は、反応温度、原料の種類、触媒の種類や量に左右され、一概に定めることができないが、第一の発明においては、通常10分ないし24時間程度であり、第二の発明においても、通常10分ないし24時間程度である。この反応時間が短すぎると反応が十分に進行しないし、長すぎると副反応が起こり好ましくない。これらの反応は無溶媒で行ってもよく、また必要に応じ、不活性溶媒中で行ってもよい。不活性溶媒としては、例えばジフェニルエーテル、ハロゲン化ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ポリフェニルエーテル、ジクロロベンゼン、メチルナフタレン、トリシクロ(6,2,10)デカン、シクロオクタン、シクロデカンなどが挙げられる。また、必要ならば、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で反応を行ってもよい。このようにして、第一の発明においては、一般式(III)

【0032】

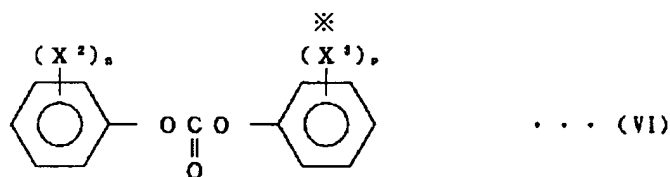
【化17】



【0033】(式中、X¹及びmは前記と同じである。)で表される芳香族炭酸ジエステルが、第二の発明においては、一般式(VI)

※【0034】

【化18】



【0035】(式中、X¹、X²、n及びpは前記と同じである)で表される芳香族炭酸ジエステルが選択的に得られる。これらの芳香族炭酸ジエステルの中で、製造コスト及び反応面から、特にジフェニルカーボネートが好適である。

【0036】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

ジムロートを備えたフラスコ中に、尿素1.50g(25

40 ミリモル)、フェノール2.35g(25ミリモル)及び触媒としてn-ジブチルスズオキシド0.0622g(0.25ミリモル、フェノールに対し、1モル%)を投入したのち、200℃まで昇温し、この温度で150分間反応した。反応液を液体クロマトグラフィーで分析し、ジフェニルカーボネートの生成量を求めた。その結果、ジフェニルカーボネートの収率は、尿素に対して1.4%であった。結果を第一表に示す。

実施例2～5及び比較例1, 2

実施例1において、フェノールの使用量を、尿素に対するモル比が第1表に示す値になるように変えた以外は、

実施例1と同様に実施した。結果を第1表に示す。な *【0037】
お、触媒はフェノールに対して1モル%の量用いた。 *【表1】

第1表

	フェノール量 〔モル比対尿素〕	ジフェニルカーボネート収率 〔対尿素〕 (%)
実施例1	1	1.4
実施例2	0.1	0.15
実施例3	2	0.36
実施例4	4	0.33
実施例5	20	0.18
比較例1	0.05	0.028
比較例2	40	0.036

【0038】実施例6

ジムロートを備えたフラスコ中に、フェニルカーバメート3.43g(25ミリモル)、フェノール2.35g(25ミリモル)及び触媒としてn-ジブチルスズオキシド0.0622g(0.25ミリモル、フェノールに対し、1モル%)を投入したのち、200℃まで昇温し、この温 20
度で90分間反応した。反応液を液体クロマトグラフィーで分析し、ジフェニルカーボネートの生成量を求めた。その結果、ジフェニルカーボネートの収率は、フェニルカーバメートに対して2.8%であった。結果を第2※

※表に示す。

実施例7～10及び比較例3、4

実施例6において、フェノールの使用量を、フェニルカーバメートに対するモル比が第2表に示す値になるように変えた以外は、実施例6と同様に実施した。結果を第2表に示す。なお、触媒はフェノールに対して1モル%の量用いた。

【0039】

【表2】

第2表

	フェノール量 〔モル比対フェニル カーバメート〕	ジフェニルカーボネート収率 〔フェニルカーバメート〕 (%)
実施例 6	1	2.8
実施例 7	0.1	0.30
実施例 8	2	0.72
実施例 9	4	0.50
実施例 10	20	0.36
比較例 3	0.05	0.031
比較例 4	40	0.048

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、エステル交換法によるポリカーボネートの原料などとして有用な芳香族炭酸ジ 40
エステルを、毒性の高いホスゲンを用いることなく、安

価で安全性の高い原料、すなわち尿素類とフェノール類、又はアリールカーバメート類とフェノール類とを用い、副反応を抑制して選択的に製造することができる。